PNC TN8410 94-403

社内資料

本資料は　年　月　日付けで登録区分、
2001. 6. 6
変更する。
[技術情報室]

MOX燃料電解溶解技術開発(II)

－焼結温度の影響－

1994年11月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部　技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

Ⓣ

社　内　資　料
PNC TN8410 94-403
１９９４年１１月

ＭＯＸ燃料電解溶解技術開発（Ⅱ）

登録区分
2001. 6. 6
変更表示

－　焼結温度の影響　－

実施責任者　都所　昭雄*
報告者　木原　義之*，綿引　政俊*
小笠原誠洋**，大高　昭博**

要　　旨

硝酸に対して難溶性であるPuO_2の溶解技術向上を目指した電解溶解試験を実施している。この電解溶解法は、添加した硝酸銀の電解酸化反応で生成したⅡ価の銀イオン（Ag^{2+}）によりPuO_2（Ⅳ）がPuO_2^{+}（Ⅴ）を経由してPuO_2^{2+}（Ⅵ）まで酸化され、PuO_2の溶解が進行する方法である。

本報告では、種々の温度で焼結したＭＯＸペレットを粉砕した粉末を溶解試料として用い、PuO_2の溶解速度に及ぼす焼結温度の影響等を確認する目的で試験を実施した。この結果、PuO_2の溶解速度は、焼結温度が高くなるのに比例して遅くなることが確認できた。これは、焼結温度が高くなるにつれて、UO_2の溶解に寄与するAg^{2+}の割合が増加するためであることを試験で確認した。また、本法によるPuO_2の溶解速度は、従来の沸騰硝酸中における値に比べ大きな値が得られた。

＊　核燃料技術開発部　転換技術開発室
＊＊　検査開発㈱

目　　次

1．緒　言 …… 1
2．試験条件及び方法 …… 2
3．結果及び考察 …… 12
4．まとめ …… 24
5．謝　辞 …… 25
参考文献 …… 26

1. 緒　言

硝酸中において、二酸化プルトニウム（PuO_2）がPu^{4+}イオンとなる溶解生成反応の自由エネルギー（ΔG^0）は、+32.04kJ/mol[1]であることから、PuO_2は硝酸にきわめて溶解し難い金属酸化物の一つである。このPuO_2の硝酸への溶解技術向上を目指し、硝酸銀の電解酸化反応で生成するⅡ価の銀イオン（Ag^{2+}）をPuO_2の酸化剤として用いる電解溶解法に関する試験を実施している[2]。この方法は、PuO_2を室温で完全に溶解できるだけでなく、PuO_2（Ⅳ価）を$PuO_2{}^{2+}$（Ⅵ価）まで酸化したAg^{+}イオンは電解酸化反応でAg^{2+}イオンに再生できるため、過剰の銀を添加する必要がない等の利点を有している。

本法に関して、Fontenay-aux-Roses研究所[3]あるいは日本原子力研究所[4),5]による報告があるが、これらはPuO_2単独に関するものである。我が国のプルトニウム燃料製造施設では、PuO_2を単独で取り扱うことは稀で、殆どPuO_2-UO_2混合酸化物（ＭＯＸ）として取り扱うため、ＭＯＸを溶解対象として試験を実施している。

これまでに、PuO_2とUO_2の機械混合粉を溶解試料に用い、PuO_2／UO_2比をパラメータとして試験した結果、PuO_2の溶解速度に及ぼすUO_2の影響について以下のことが明らかになった[6]。

・溶解反応初期においては、先行するUO_2の溶解に伴い発生するNO_2ガスによりAg^{2+}が還元されるため、PuO_2の溶解が進行しない。

・UO_2の溶解に伴い硝酸濃度が減少するため、Ag^{2+}の生成速度が低下し、PuO_2の溶解速度が低下する。

プルトニウム燃料製造施設から発生するスクラップの湿式回収における溶解工程（加熱溶解）では、PuO_2の溶解性を向上させるため、ＭＯＸを成型後熱処理してPuO_2とUO_2の固溶を促進させているように、焼結温度はPuO_2の溶解速度に影響することが考えられる。そこで、電解溶解時において、ＭＯＸの焼結温度がPuO_2の溶解速度に及ぼす影響を確認することを目的に試験を実施した。

この結果、焼結温度が高くなるほどPuO_2の溶解速度は遅くなった。これは、焼結温度が高くなるにしたがい、UO_2の溶解に寄与するAg^{2+}の割合が高くなるためであることが分かった。

2. 試験条件及び方法

2.1 試験装置

試験に用いた電解溶解試験装置の概略を図2.1に、また、概略仕様を表2.1に示す。

本装置は、陽極槽、多孔質の隔膜、陰極槽から成るH型の溶解槽と定電流発生装置及び恒温水槽で構成されている。なお、溶解槽には、溶解液を恒温にするための冷却ジヤケットが取り付けてある。

表2.1 電解溶解試験装置概略仕様

〔溶解槽〕		
陽極材質	:	Pt
陽極表面積	:	78cm²
陽極槽体積	:	150cm³
陰極材質	:	Pt
陰極表面積	:	5cm²
陰極槽体積	:	300cm³
隔膜材質	:	アルミナ
隔膜細孔	:	5μ
〔定電流発生装置〕		
型式	:	SX 035-30(高砂製作所㈱製)
出力電流	:	max.30A
出力電圧	:	max.30V
〔恒温水槽〕		
投げ込みクーラ	:	ECS-0SS (東京理化器械㈱製)
温度調節器	:	NTT-1300 (東京理化器械㈱製)
攪拌ポンプ	:	STR-1 (東京理化器械㈱製)

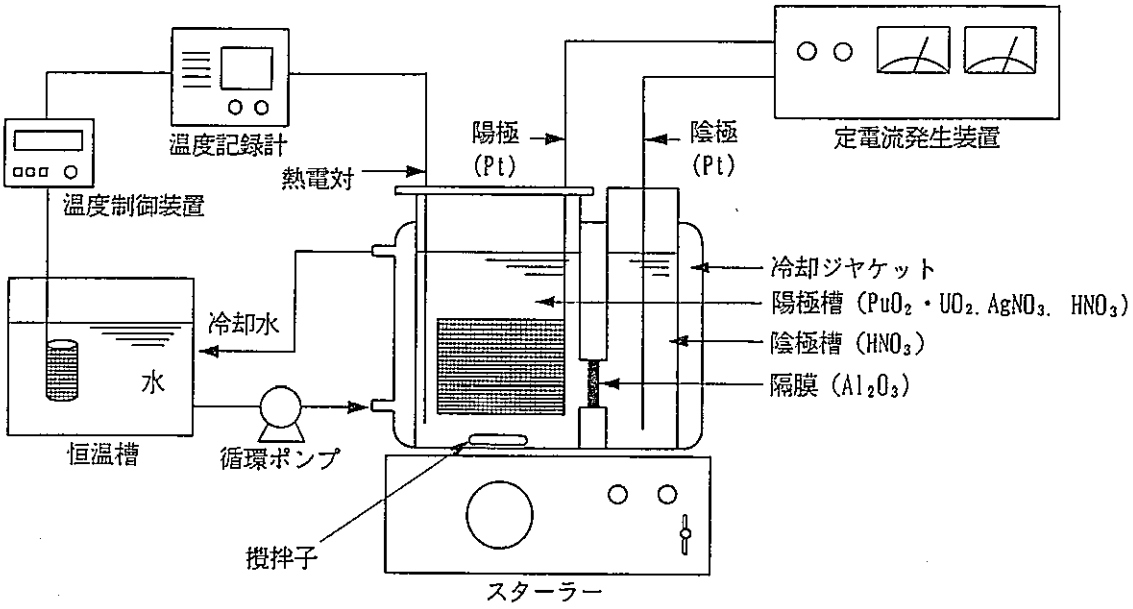

図2.1　電解溶解試験装置概略図

2.2　コールド試験

MOX粉末を用いたホット試験に先行して、最適なAg^{2+}の生成条件及び速度を確認する目的でコールド試験も実施した。

(1)　試験条件

試験は、これまでの試験結果[2)]から、電解酸化反応によるAg^{2+}の生成速度に影響を及ぼすと考えられる電流密度、温度をパラメータとして試験を実施した。試験条件を表2.2に示す。

表2.2　コールド試験条件

電流密度(mA/cm²)	:	6.4,　17.9,　38.5
温度（℃）	:	5,　15,　25,　50
陽極電解液	:	0.15mol/ℓ $AgNO_3$ ＋ 4mol/ℓ HNO_3　100mℓ
陰極電解液	:	4mol/ℓ HNO_3　18mℓ
繰り返し数	:	2回

(2) 試験方法

試験は完全ランダマイズ実験とし、電解開始後、0.5分、1分、1.5分、2分、3分、5分に陽極電解液を6㎖サンプリングし、Ag^{2+}濃度を分析した。なお、サンプリングによる陽極電解液量の減少を防ぐため、サンプリング後、同量の陽極電解液を添加した。

Ag^{2+}濃度の分析は、Ce^{3+}を含む溶液に試料を添加し、

$$Ce^{3+} + Ag^{2+} \longrightarrow Ce^{4+} + Ag^{+}$$

の反応により生成するCe^{4+}をしゅう酸ナトリウム溶液で滴定[6]して求めた。

2.3 MOX粉末の溶解試験

(1) 溶解試料

試験に用いた試料は、核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室にて以前実施したFMS先行試験で作成したグリーンペレットを、800℃、1100℃、1400℃、1700℃でそれぞれ焼結したものを粉砕後、250 メッシュの篩で篩い分けした。試料の作成フローを図2.2に示す。グリーンペレットの作成に用いたPuO_2は、COGEMA社においてしゅう酸沈澱法、UO_2 は日本核燃料コンバージョン(JCO) においてアンモニア沈澱法でそれぞれ酸化物に転換したものである。さらに、調整した試料は、比表面積、平均粒径、X線回折の測定及び電子顕微鏡写真を撮影した。試料の物性を表2.3に示すとともに、X線回折、電子顕微鏡写真をそれぞれ図2.3及び図2.4に示す。なお、グリーンペレットの焼結作業及び電子顕微鏡写真の撮影は、核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室に、比表面積等の測定は、プルトニウム燃料工場検査課第一係に実施して頂いた。

表2.3 溶解試料の物性

熱処理温度（℃） :	800	1100	1400	1700
PuO_2含有率（%） :		29.6		
UO_2含有率（%） :		70.4		
比表面積（m^2/g） :	2.19	1.37	0.71	0.25
平均粒子径（μ） :	1.90	2.25	2.97	5.93

(2) 溶解試験条件

試験は、「2.2 コールド試験」で確認した電解酸化反応によるAg^{2+}の生成速度に関する電流効率が最も高い条件において実施した。表2.4に溶解試験条件を示す。

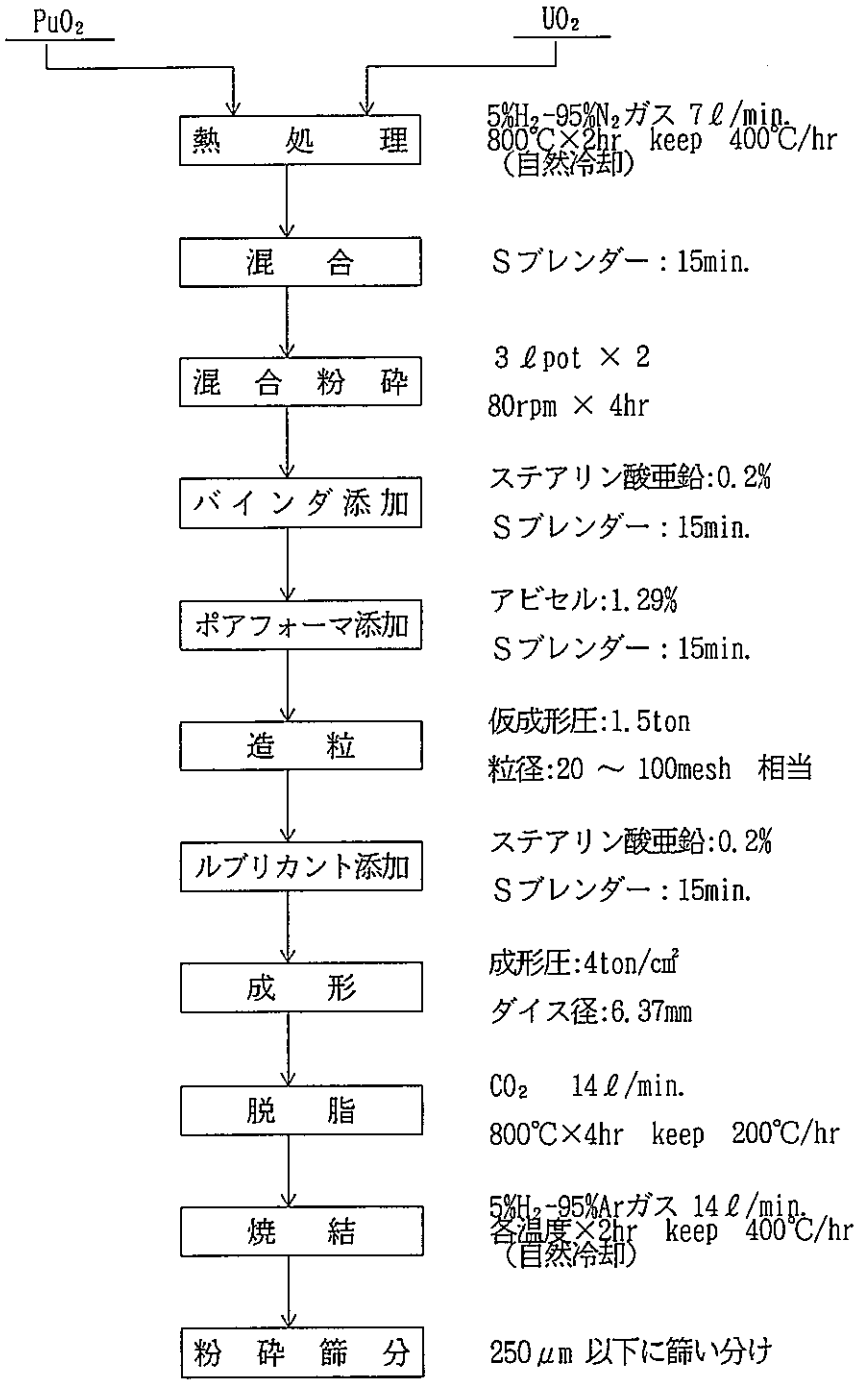

図2.2　溶解試料作成フロー

表2.4　溶解試験条件

電流密度(mA/cm²)	:	6.4
温度（℃）	:	15
陽極電解液	:	0.15mol/ℓ $AgNO_3$ ＋ 4mol/ℓ HNO_3　100mℓ
陰極電解液	:	4mol/ℓ HNO_3　18mℓ
試料重量（g）	:	7.0

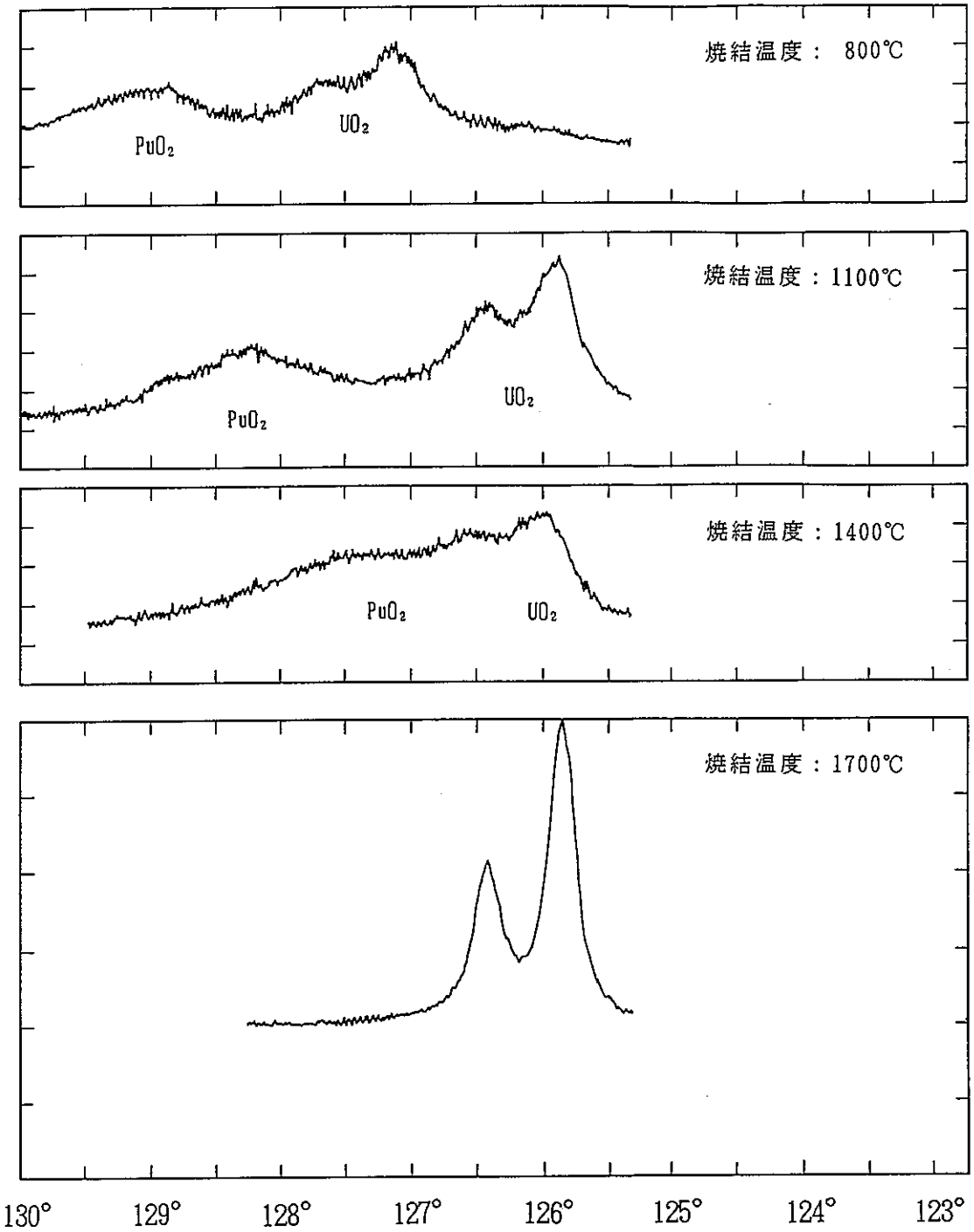

図2.3　X線回折測定結果

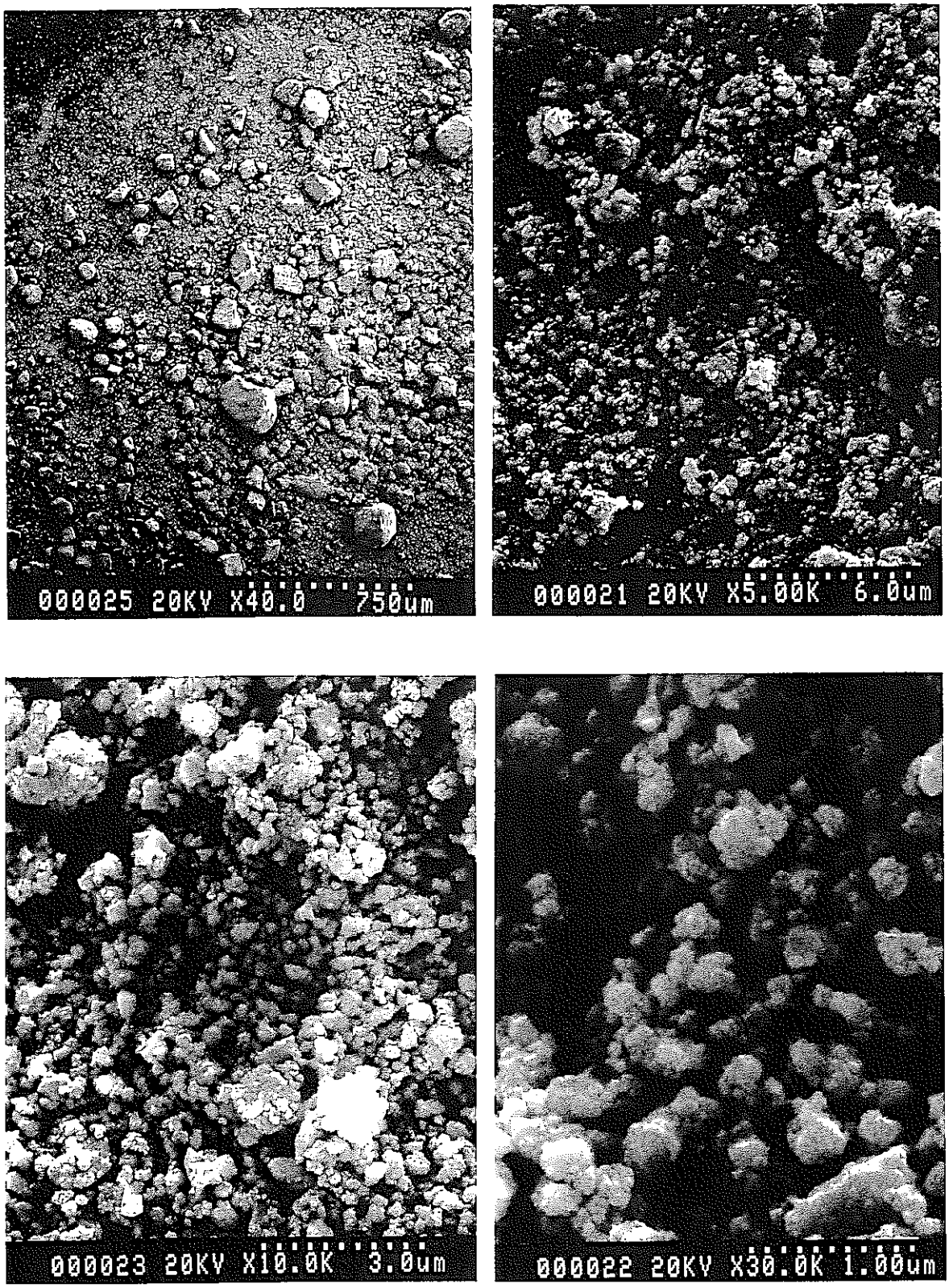

図2.4(1) 電子顕微鏡写真（ 800℃ ）

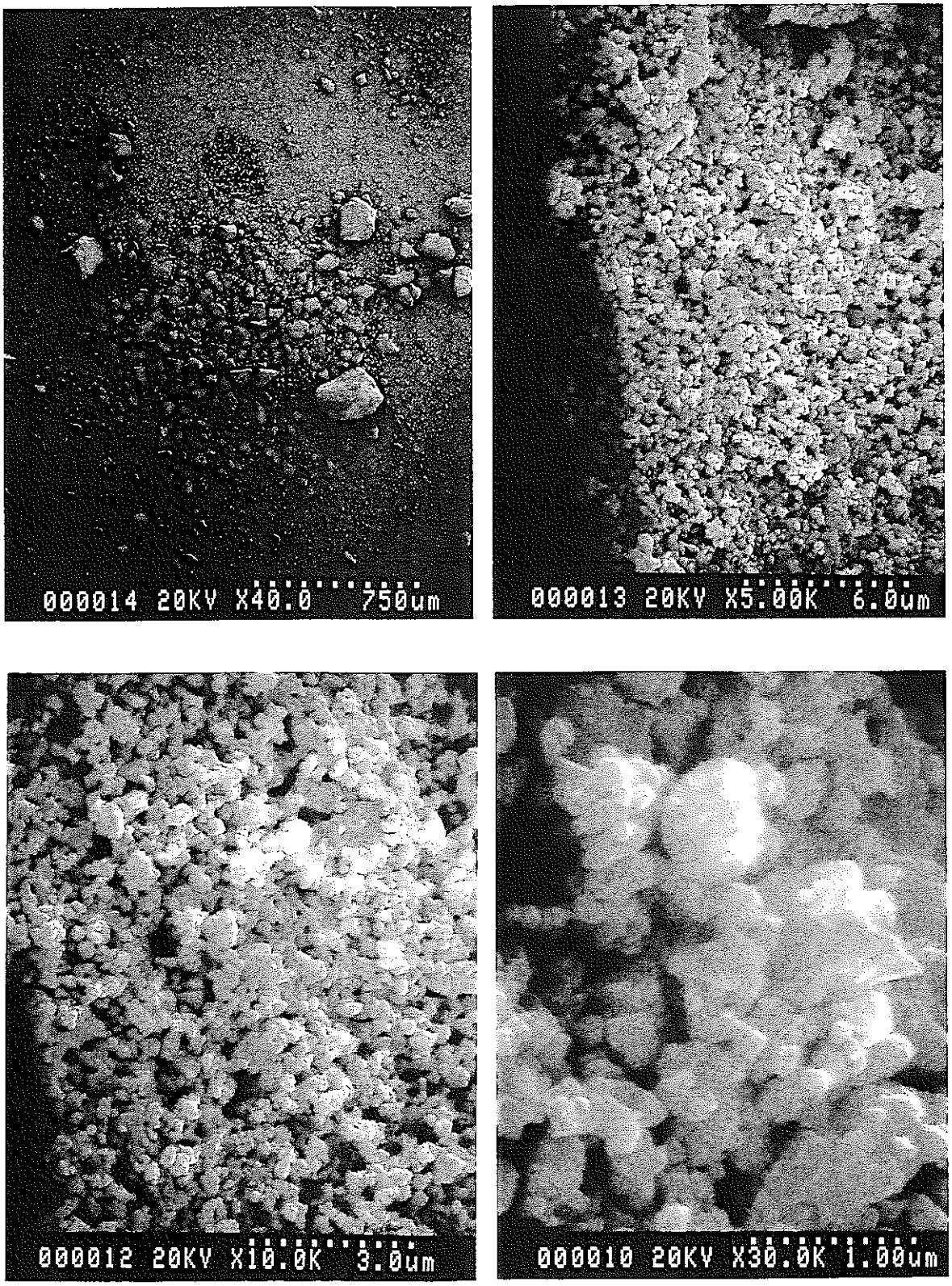

図2.4(2) 電子顕微鏡写真（1100℃）

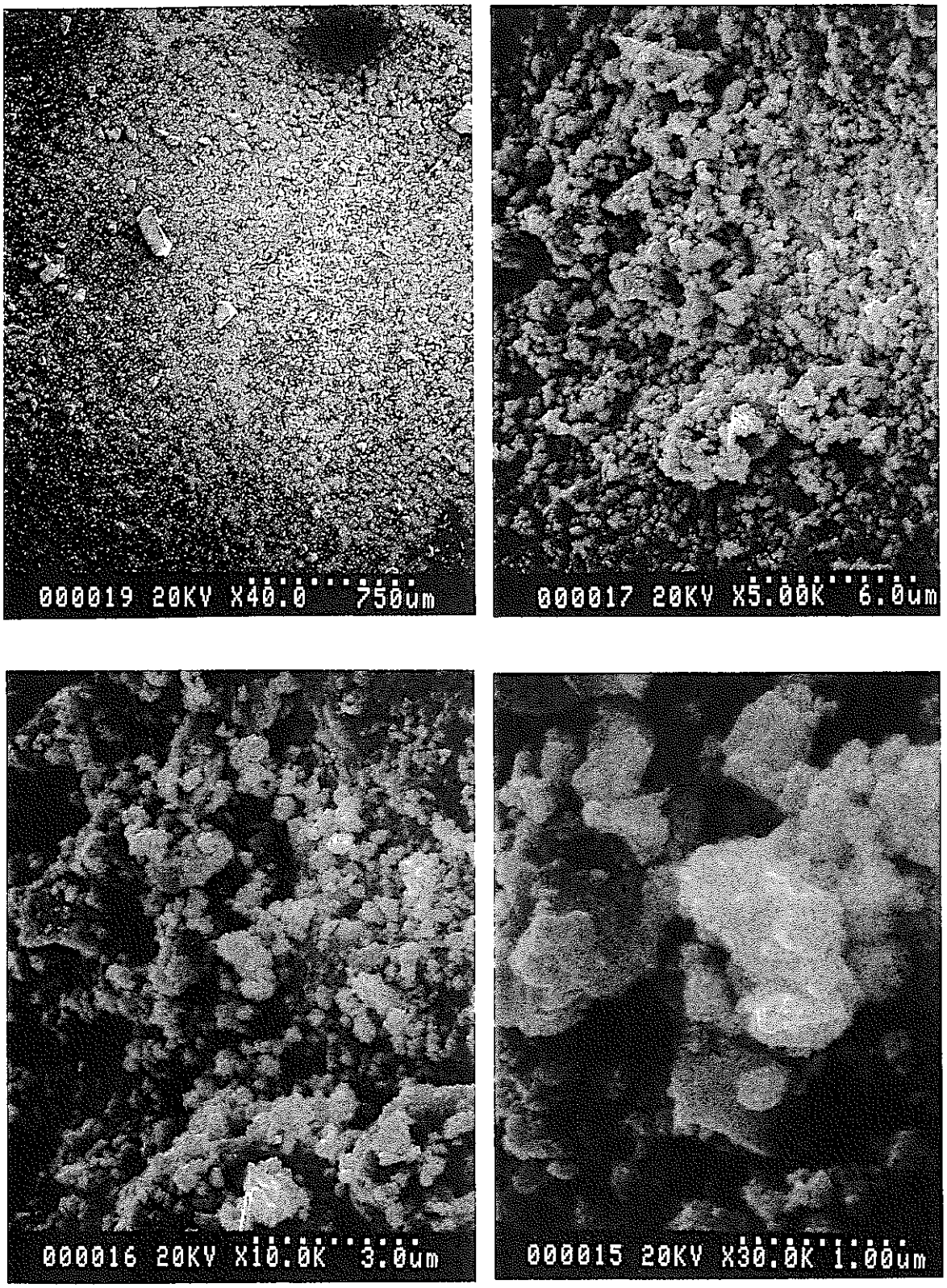

図2.4(3) 電子顕微鏡写真（1400℃）

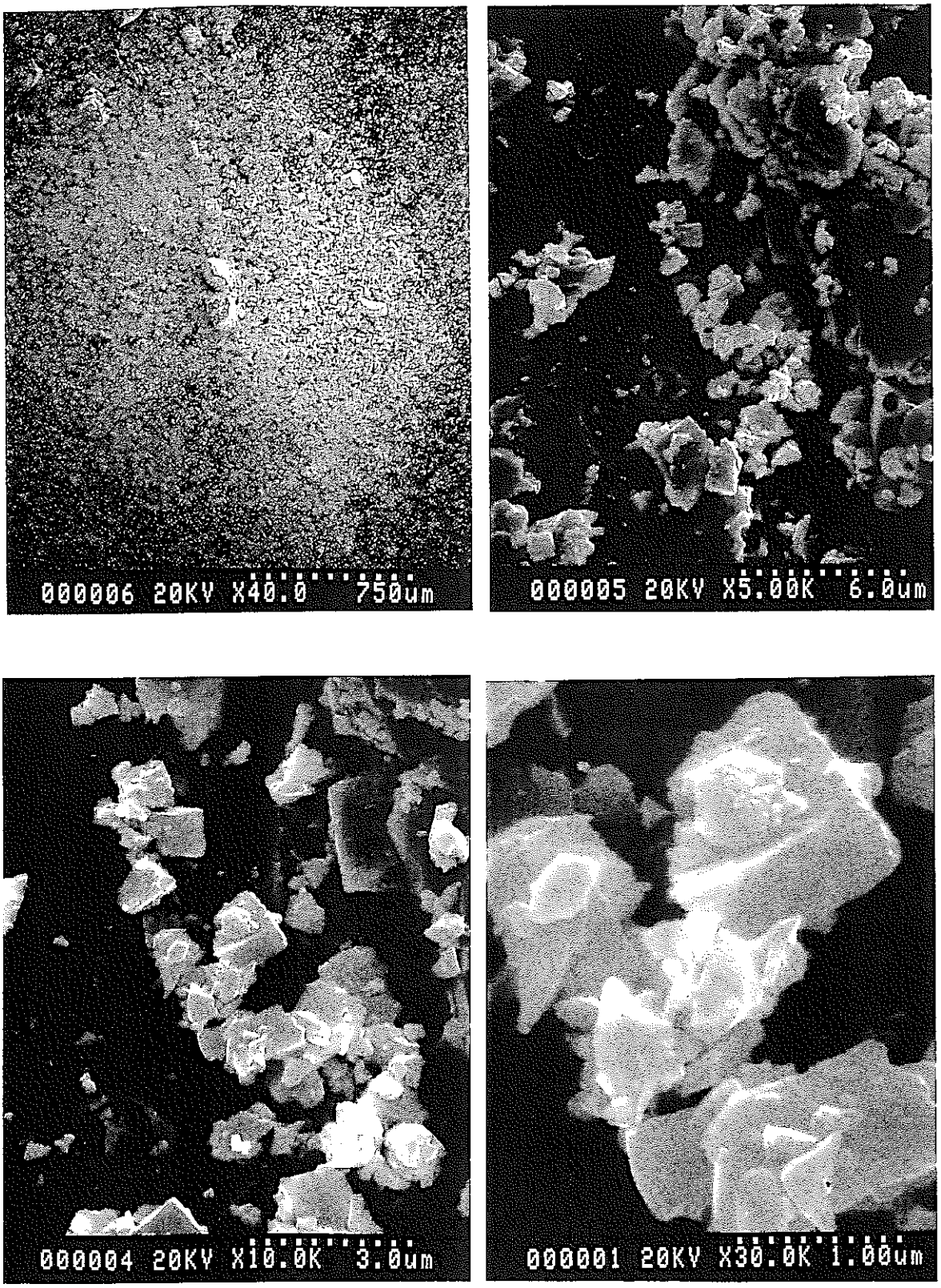

図2.4(4) 電子顕微鏡写真（1700℃）

(3) 試験方法

試験は、陽極電解液が所定の温度に達した後に開始し、30分ごとに陽極電解液を5㎖サンプリングし、Pu, U, H^+濃度を分析した。なお、サンプリングによる陽極電解液量の減少を防ぐため、サンプリング後、同量の陽極電解液を添加した。なお、Pu, U, H^+濃度の分析は、プルトニウム燃料工場検査課第一係に実施して頂いた。

3. 結果及び考察

3.1 コールド試験結果

「2.2 コールド試験」で述べたそれぞれの試験条件における陽極電解液中のAg^{2+}濃度の分析結果として、5℃の結果を図3.1に、15℃の結果を図3.2に、25℃の結果を図3.3に、50℃の結果を図3.4にそれぞれ示す。図中の点線は、それぞれの電流密度において、印加した電流がすべてAg^{2+}の生成に費やされたと仮定し、ファラデーの法則から求めた理論上の濃度変化を示す。これらの結果から、Ag^{2+}の濃度は電解開始と同時に増加し、条件によって差異はあるものの、ある時間は直線的に増加する。この直線の傾きが示す電解によるAg^{2+}の生成速度は、図3.5に示すように、電流密度が高くなるほど大きな値となるが、理論上の生成速度との隔たりも大きくなっている。

印加電流の違いによるAg^{2+}の生成速度への影響をなくすため、Ag^{2+}の電解生成に対する電流効率で比較し、Ag^{2+}の生成に最適な電解条件について考察する。図3.5に示したAg^{2+}の生成速度から、それぞれの電解条件での電流効率をもとめ、繰り返し数が等しい二元配置の分散分析を行った。その結果を表3.1に示す。

表3.1 Ag^{2+}の生成速度に対する電流効率に関する分散分析表

要　因	平方和(S)	自由度（ϕ）	不偏分散(V)	F_0
電流密度(mA/cm²)	6610.8434	2	3305.4217	64.590**
温度（℃）	793.9246	3	264.6415	5.1714*
交互作用	313.7466	6	52.2911	1.0218
誤差	614.0850	12	51.1738	
計	8332.5996	23		

$V_e' = 5.74805$　　$\phi' = 18$

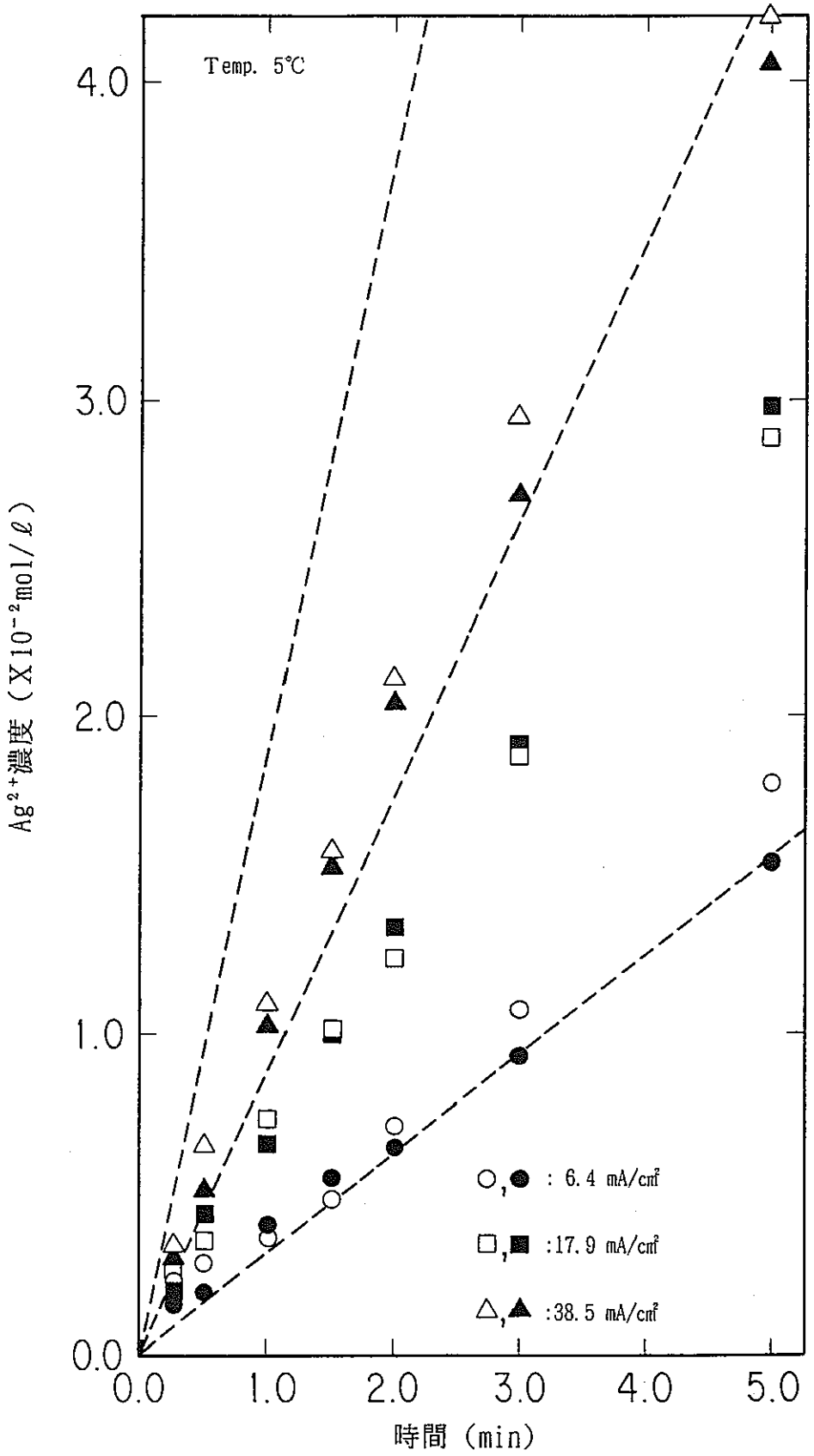

図3.1　電解によるAg^{2+}の生成挙動（5℃）

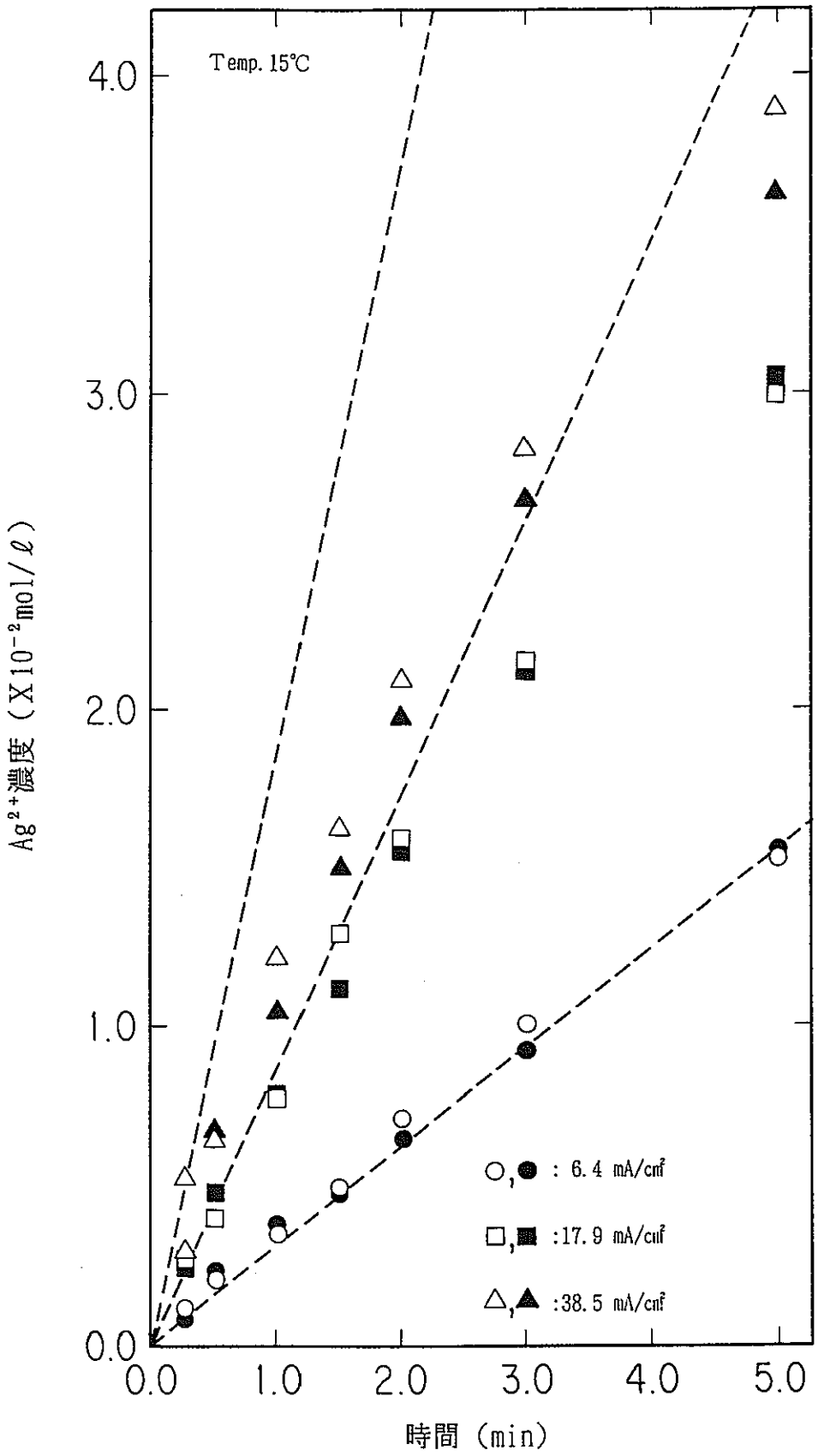

図3.2　電解によるAg^{2+}の生成挙動（15℃）

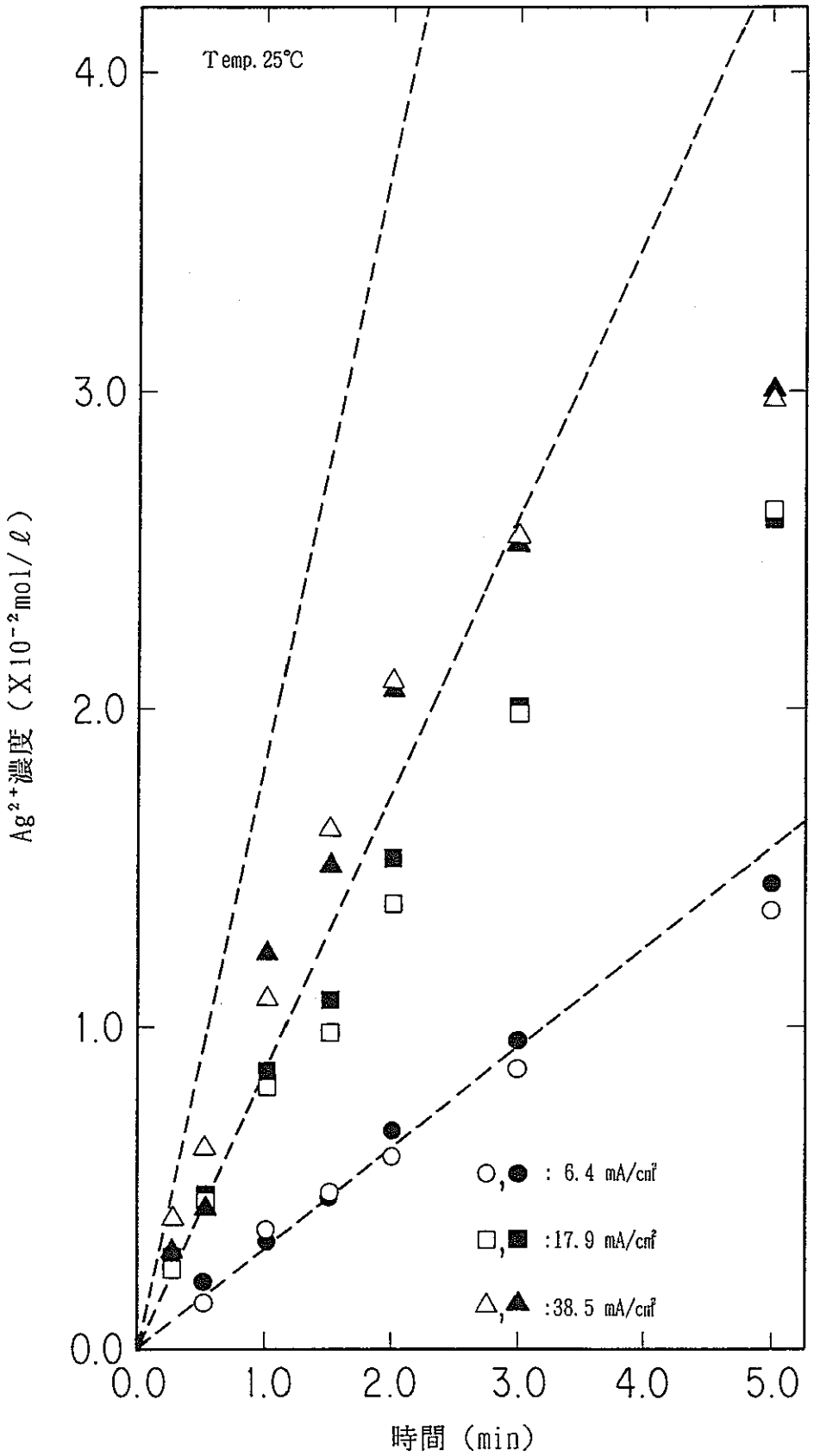

図3.3　電解によるAg^{2+}の生成挙動（25℃）

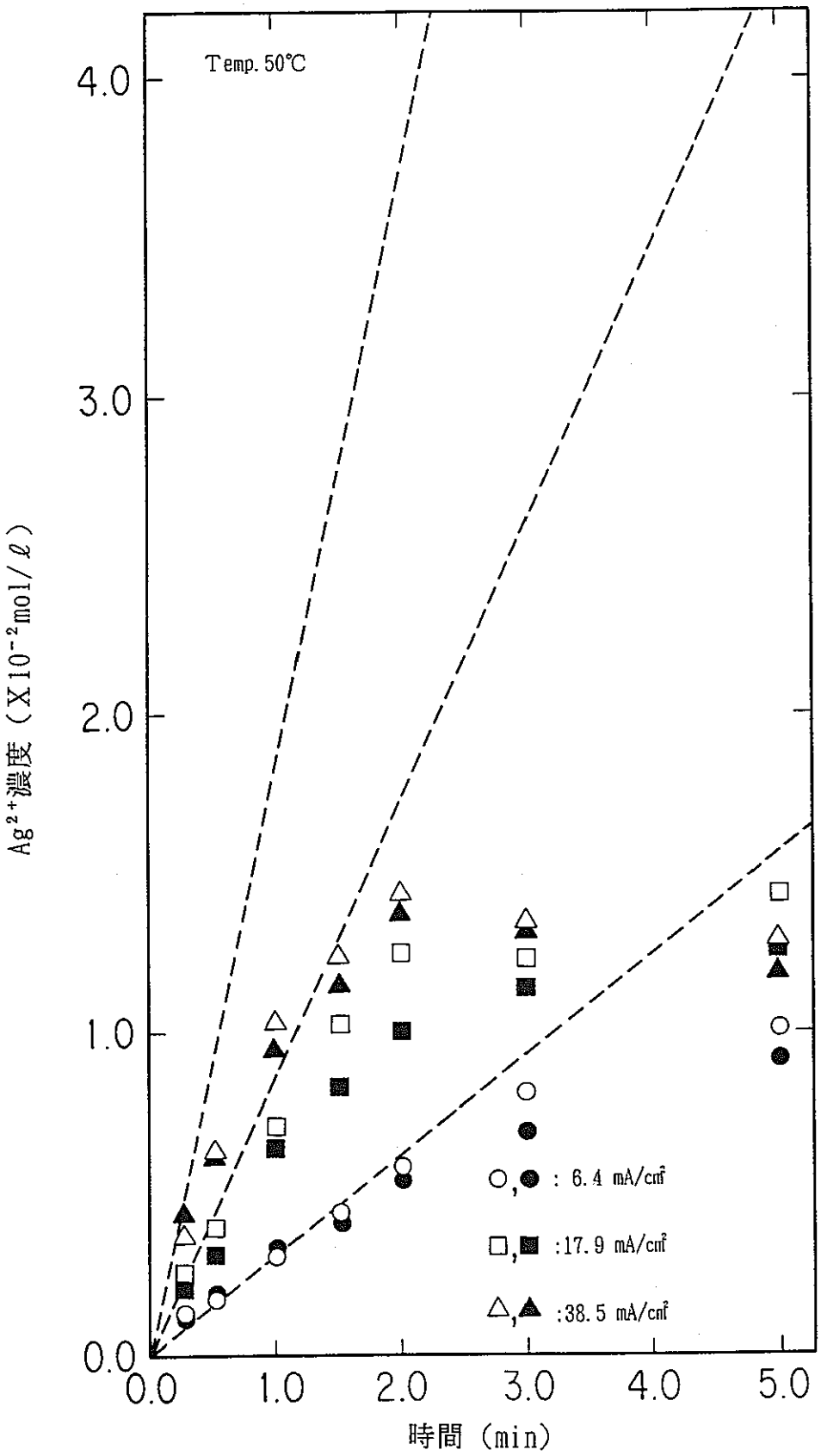

図3.4　電解によるAg^{2+}の生成挙動（50℃）

この結果、Ag^{2+}の生成速度に対する電流効率には、電流密度と温度が影響しており、電流効率と温度の交互作用は影響しないことが分かった。さらに、電流密度による電流効率の母平均の推定は、

$$\pm t(\phi', \alpha)\sqrt{V_e'/(bn)} = \pm t(18, 0.05)\sqrt{5.74805/(4\times 2)} = \pm 1.78\%$$ となる。

同様に、温度による電流効率の母平均の推定は、

$$\pm t(\phi', \alpha)\sqrt{V_e'/(an)} = \pm t(18, 0.05)\sqrt{5.74805/(3\times 2)} = \pm 2.06\%$$ となる。

これらの結果から、Ag^{2+}の生成速度に対する電流効率に及ぼす電流密度の影響を図3.6に、温度の影響を図3.7に示す。Ag^{2+}の生成速度に対する電流効率は、電流密度が小さいほど高効率となり、温度の影響は小さいものの25℃以上では低下する傾向となる。これらの条件における最適条件での電流効率の推定は、点推定で、電流密度6.8mA/cm²、温度15℃のときに95.4%、信頼率95%の信頼区間の幅は、

$$\pm t(\phi', \alpha)\sqrt{V_e'/n_e} = \pm t(18, 0.05)\sqrt{5.74805/4} = \pm 2.06\%$$ となる。

ただし、$n_e = abn/(\phi_A + \phi_B + 1)$

また、実験誤差σ_eは、$\sigma_e = \sqrt{(V_e)} = \sqrt{5.74805} = 2.4\%$となる。

以上より、MOX粉末の溶解試験は、電流密度6.8mA/cm²、温度15℃で行うこととする。

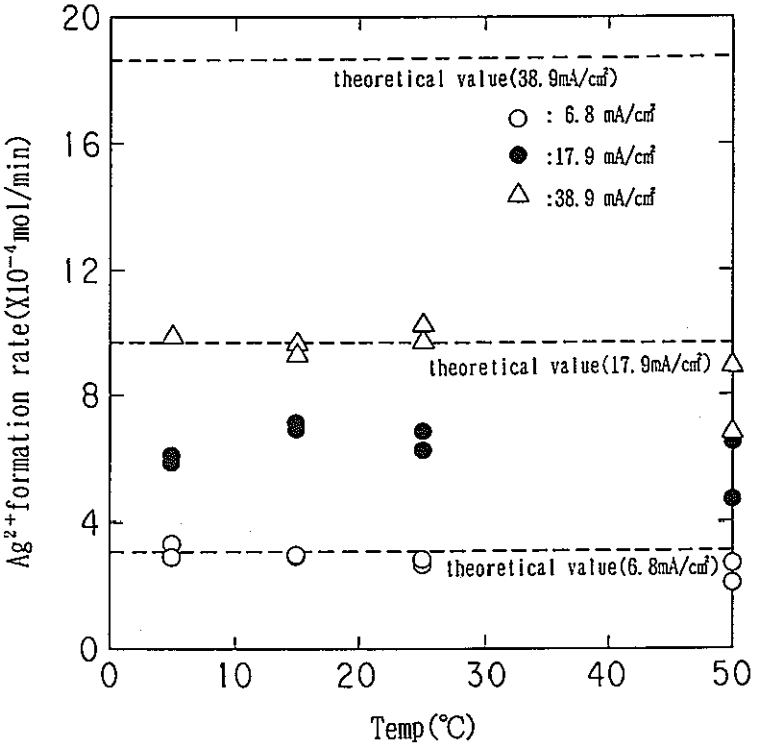

図3.5　電解によるAg^{2+}の生成速度

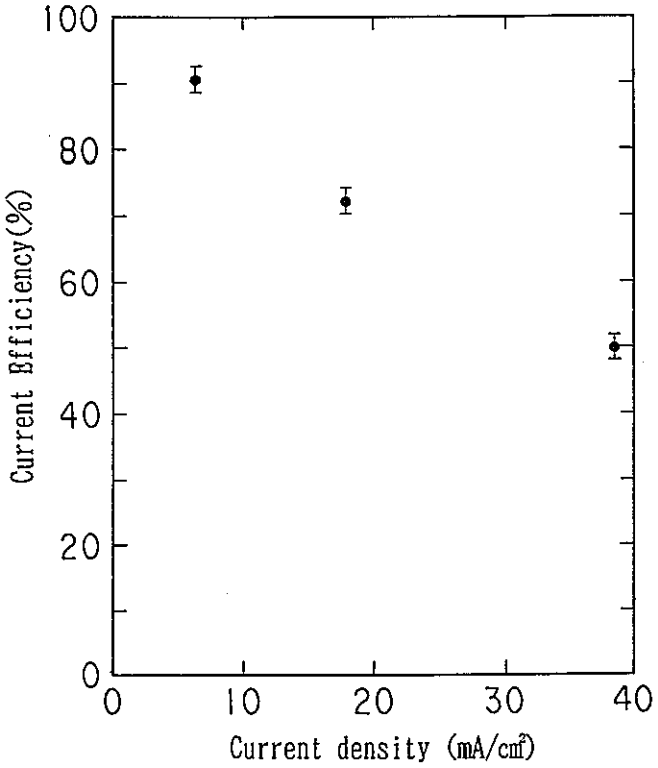

図3.6　Ag^{2+}の生成速度に関する電流効率への電流密度の影響

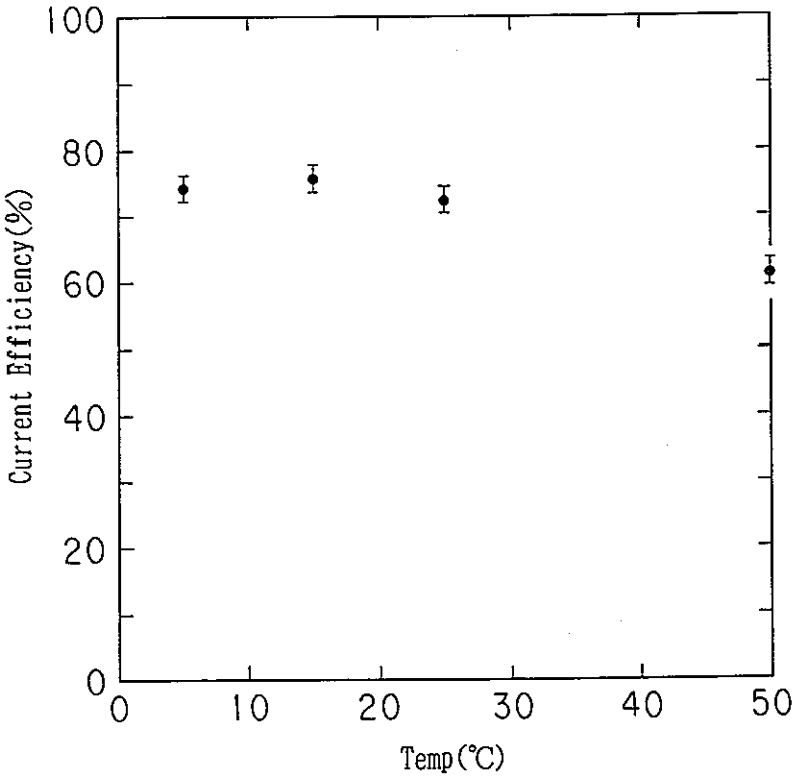

図3.7　Ag^{2+}の生成速度に関する電流効率への温度の影響

図3.1～図3.4に示したように、電解によるAg^{2+}の生成挙動は、電解開始後数分間は直線的に生成するが、その後直線から外れて平衡に到達する傾向が確認できる。この傾向は、電解温度が高くなるほど、また、電流密度が高くなるほど早く表れる。これらのAg^{2+}の生成挙動について考察する。

Ag^{2+}濃度が直線的に増加しないで平衡に到達することは、(1)に示すAg^{2+}が生成する反応とともに、Ag^{2+}の還元反応が同時に進行することを示唆している。Ag^{2+}を含む溶液に亜硝酸を添加したところ、Ag^{2+}は速やかに還元された[2)]。また、図3.6に示すように、電流密度が高いほどAg^{2+}の生成速度に対する電流効率が低下した。これらのことから、陰極では(2)の反応により亜硝酸が生成し、電流密度が高くなるほど亜硝酸の生成は加速される。この亜硝酸が隔膜を通して陽極に拡散し、(3)に示す反応でAg^{2+}が還元されるため、電流密度が高いほど早く平衡に到達するものと考える。

また、Ag^{2+}を含む硝酸溶液を放置しておくとAg^{2+}は次第に還元されてなくなってしまう[6)]。さらに、前報[2)]で報告したように、この平衡時のAg^{2+}濃度は、温度が高いほど低くなった。これは、(4)に示す水によるAg^{2+}の還元によるものと考えることができる。温度が高いほどより早く平衡に到達するのは、(4)の反応速度が早くなるものと推測する。

$$Ag^{+} \longrightarrow Ag^{2+} + e^{-} \qquad (1)$$

$$NO_3^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow HNO_2 + H_2O \qquad (2)$$

$$Ag^{2+} + HNO_2 + H_2O \longrightarrow Ag^{+} + HNO_3 + H_2 \qquad (3)$$

$$4Ag^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 4Ag^{+} + O_2 + 4H^{+} \qquad (4)$$

3.2　MOX粉末の溶解試験

焼結温度をパラメータとして実施したMOX粉末の溶解試験の結果、溶解液中のPu、U濃度の変化から求めた溶解挙動を、図3.8に示す。試験の結果は、まず、UO_2 が先行して溶解し、その後PuO_2の溶解が始まる。焼結温度が高くなるほど、PuO_2とUO_2 の溶解挙動が一致する傾向となり、焼結温度が1700℃の試料では、PuO_2とUO_2 が全く一致した。PuO_2の溶解挙動が直線を示す部分の傾きから求めたPuO_2の溶解速度は、図3.9中の白丸で示すように、焼結温度が高くなるほど小さい値となった。さらに、この溶解速度を、各溶解試料の比表面積で補正し、単位表面積当たりの溶解速度（mg/cm²・min）で表すと、図3.9中の黒丸で示した値となる。本試験条件においては、溶解液中のAg^{2+}が、溶解試料に対して過剰に存在する条件ではなかったので、必ずしも正しい溶解速度を示さないが、文献[7]に示されている4Mの沸騰硝酸中における溶解速度の1.5×10^{-3}mg/cm²・min と比べて大きな溶解速度が得られることが分かる。

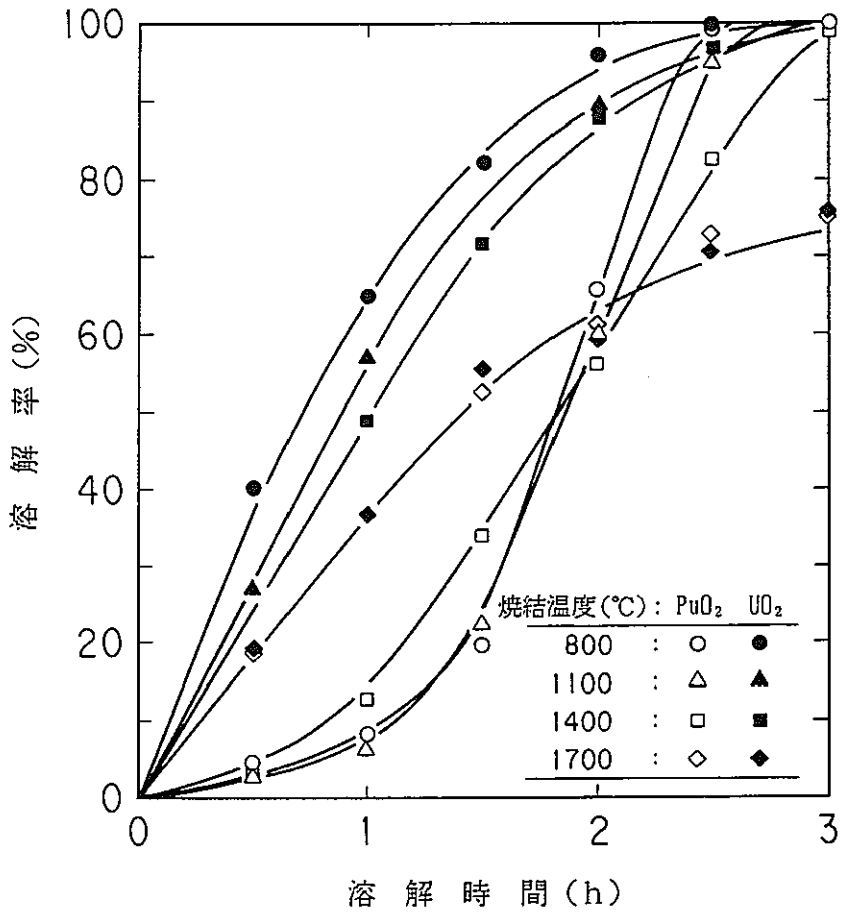

図3.8　MOX粉末の溶解試験結果

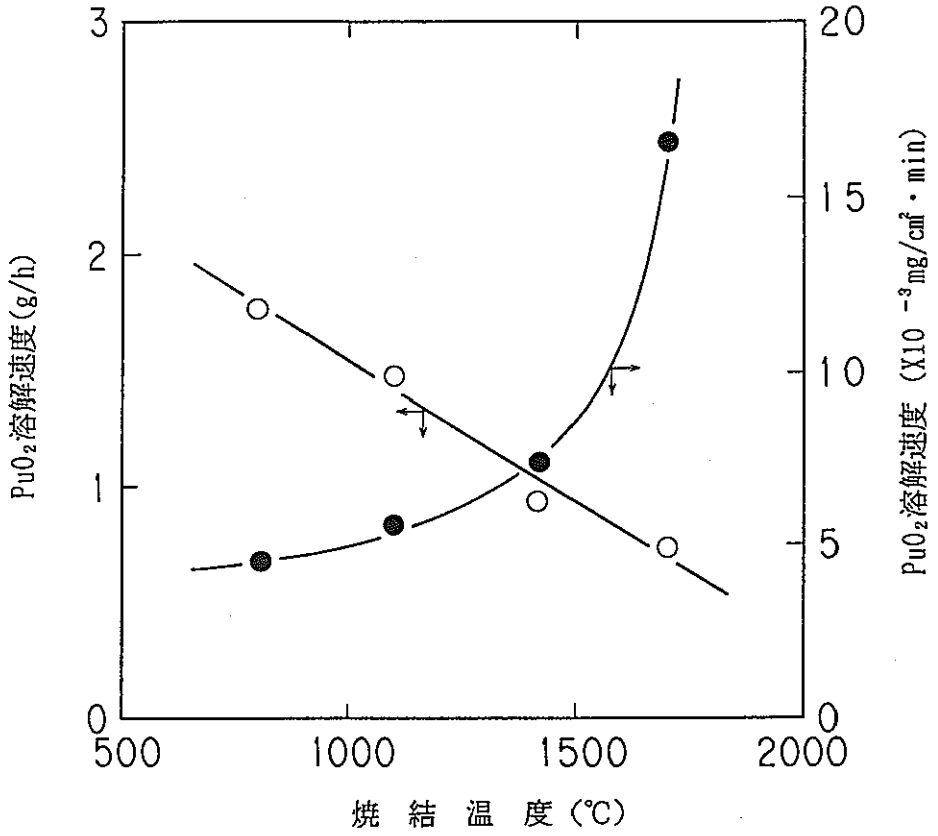

図3.9 PuO_2の溶解速度

PuO_2の溶解速度が、焼結温度が高くなるにつれて小さい値となる理由について考察してみる。(5)に示すように、UO_2 がUO_2^{2+} となる反応の酸化還元電位は0.44V であることから、(6)に示すように、UO_2 もAg^{2+}で酸化されて溶解していることが考えられる。以前に実施したMOXペレットを溶解試料とした溶解試験[2)]では、溶解試料の表面積が限られることから、Ag^{2+}が過剰に存在する系での試験であるため、この試験で得られたUO_2 の溶解速度をMOXペレットの表面積で補正すると、UO_2 の溶解速度として、3.7×10^{-1}mg/cm²・min という値が得られる。Ag^{2+}が存在せず、ほぼ同じ溶解条件(4M 20℃硝酸)でのUO_2の溶解速度は1.4×10^{-2}mg/cm²・min[7)]であることから、Ag^{2+}存在下では大きな溶解速度となったことから、(6)に示す反応でUO_2 が溶解していると考えられる。なお、この試験結果から、PuO_2の溶解速度を同様にして求めると、 3.6×10^{-1}mg/cm²・minとなり、10M沸騰硝酸中における溶解速度1.0×10^{-2}mg/cm²・min より大きな値となる。

$$UO_2 \longrightarrow UO_2^{2+} + 2e \qquad E_0=0.44V \qquad (5)$$

$$UO_2 + 2Ag^{2+} \longrightarrow UO_2^{2+} + 2Ag^{+} \qquad (6)$$

表3.2　試験条件

印加電流	:	0.5A
陽極電流密度	:	6.4mA/cm²
陽極電解液	:	0.15mol/ℓ $AgNO_3$ ＋ 4mol/ℓ HNO_3　100mℓ
陰極電解液	:	4mol/ℓ HNO_3　18mℓ
温度	:	15℃
PuO_2含有率	:	30%
焼結温度	:	800 、1100、1400、1700℃
MOX重量	:	7g

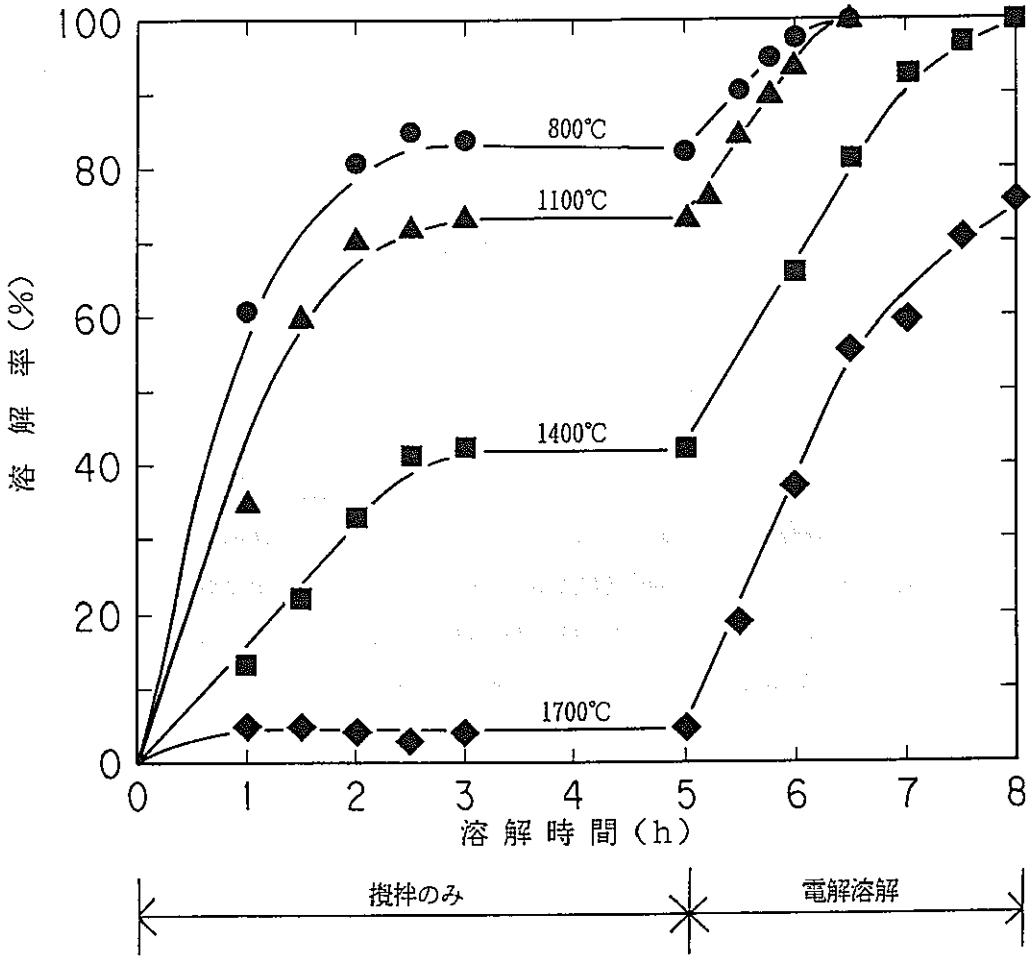

図3.10　MOX粉末中のUO_2の溶解挙動

そこで、各溶解試料中のUO_2 のAg^{2+}による溶解速度を確認するための試験を実施した。試験は、4M 15℃硝酸中に容易に溶解するUO_2 と溶解しないUO_2 とを区別するために、最初の５時間は電解を行わず攪拌のみを行い、その後電解を行った。試験の条件を表3.２に、試験結果を図3.10に示す。電解を行わない４M15℃硝酸中において溶解するUO_2は、 焼結温度が高くなるほど少量となる。そして、これらのUO_2は、 電解を行うこと、すなわちAg^{2+}が存在することで再び溶解が進行する。電解を開始した後のUO_2の溶解挙動が示す直線の傾きが、Ag^{2+}によるUO_2の溶解速度を示すので、これを図3.11に示す。この結果、Ag^{2+}によるUO_2の溶解速度は、 焼結温度が高くなるほど大きな値を示した。これらのPuO_2およびUO_2 の溶解速度から、(7)、(8)に基づき溶解が進むとして求めたAg^{2+}の消費速度を、図中の三角印で示す。図中の点線は、「3.１　コールド試験結果」で述べた本電解条件におけるAg^{2+}の生成速度を示す。この結果、両者は良く一致したことから、PuO_2の溶解速度が焼結温度が高くなるにつれて小さい値となるのは、 焼結温度が高くなるほどUO_2の溶解に寄与するAg^{2+}の割合が増加するためであることが分かった。

$$PuO_2 + 2Ag^{2+} \longrightarrow PuO_2{}^{2+} + 2Ag^{+} \quad (7)$$

$$UO_2 + 2Ag^{2+} \longrightarrow UO_2{}^{2+} + 2Ag^{+} \quad (8)$$

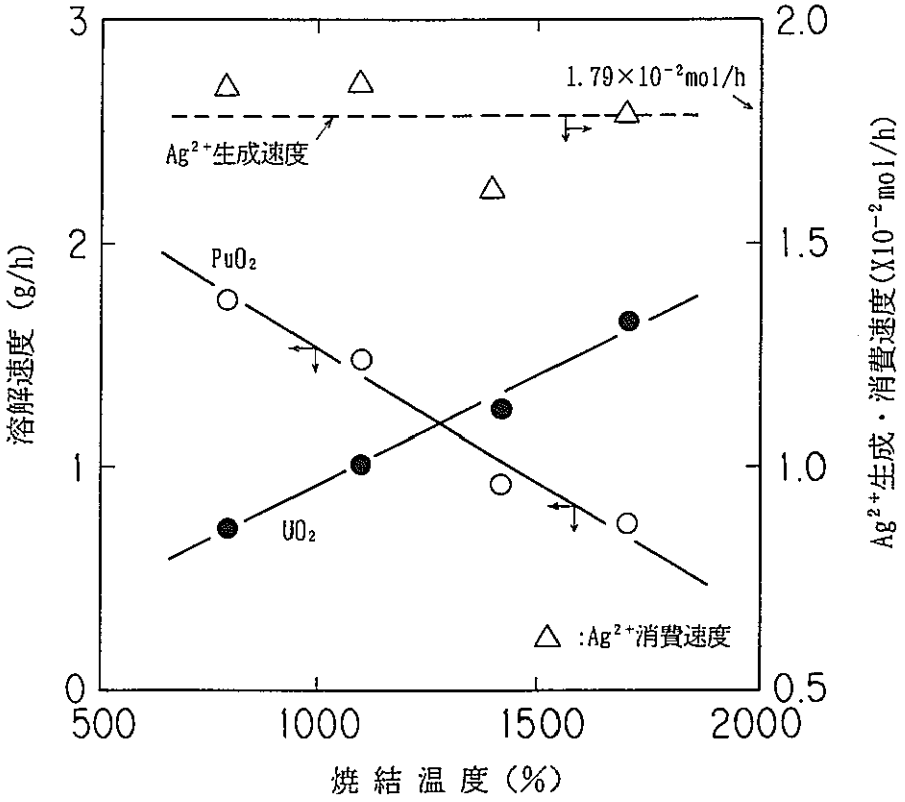

図3.11　焼結温度と溶解速度

4. まとめ

これまでに述べた試験の結果をまとめて以下に示す。

(1) 電解によるAg^{2+}の生成速度に対する電流効率は、電流密度と温度が影響しており、電流密度は小さいほど、温度は低いほど効率は良くなる。

(2) 焼結温度をパラメータとした溶解試験の結果、焼結温度が高くなるほどPuO_2の溶解速度は小さい値となる。これは、焼結温度が高くなるほどUO_2 の溶解に寄与するAg^{2+}が増加するためである。

(3) PuO_2の溶解速度は、3.6×10^{-1} mg/cm^2・min であり、 加熱溶解に比べて大きな溶解速度が得られる。

5. 謝　辞

本試験を実施するにあたり、溶解試料の調整に御協力頂いた核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室燃料製法グループおよび溶解液中のPu、U濃度分析を実施して頂いたプルトニウム燃料工場検査課検査第一係にお礼申し上げます。

参 考 文 献

(1) C.Madic, M.Lecomte, et al., "Mechanism of the Rapid Dissolution of PuO_2 under Oxidizing Conditions, and Applications," RECOD '91, Proceedings Vol.2, 715 (1991).

(2) 木原 義之, 他 " MOX燃料電解溶解技術開発（I） ー平成4年度成果ー" PNC ZN8410 93-084 (1993).

(3) J.Bourges, C.Madic, et al., "Dissolution du Bioxyde Plutonium en Milieu Nitrique per L'argent (II) Electrogenere", CEA-CONF--8280 (1985).

(4) 桜井 聡, 他 " 電解酸化法による二酸化プルトニウムの溶解, （I）ー溶解条件の検討とスケールアップ予備試験, " 日本原子力学会誌, 31 (11), 1243(1989).

(5) 桜井 聡, 他 " 電解酸化法による二酸化プルトニウムの溶解, （II）ースケールアップ実験と精製法, " 日本原子力学会誌, 35 (2), 147(1993).

(6) 木原 義之, 他 " MOX燃料電解溶解技術開発" PNC TN1340 94-001, (1994).

(7) A.L.Uriarte, R.H.Rainey, "Dissolution of High-Density UO_2, PuO_2, and UO_2-PuO_2 Pellets in Inorganic Acids" ORNL-3695 (1965).